

Rec'd PCT/JP 07 JAN 2005

PCT/JP03/08453

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

02.07.03

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日
Date of Application: 2002年 7月18日

REC'D 22 AUG 2003

出願番号
Application Number: 特願2002-209041

WIPO PCT

[ST. 10/C]: [JP2002-209041]

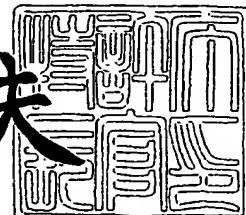
出願人
Applicant(s): 鐘淵化学工業株式会社

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

2003年 8月 7日

今井康夫



出証番号 出証特2003-3063357

【書類名】 特許願
【整理番号】 TKS-4832
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 C07C 22/04
C07B 39/00
C07C 17/16

【発明者】

【住所又は居所】 兵庫県高砂市高砂町宮前町1-8 鐘淵化学工業株式会社
内

【氏名】 川村 武

【発明者】

【住所又は居所】 兵庫県高砂市高砂町宮前町1-8 鐘淵化学工業株式会社
内

【氏名】 吉見 知穂

【発明者】

【住所又は居所】 兵庫県高砂市高砂町宮前町1-8 鐘淵化学工業株式会社
内

【氏名】 尾高 英年

【特許出願人】

【識別番号】 000000941

【氏名又は名称】 鐘淵化学工業株式会社

【代表者】 武田 正利

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 005027

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 塩素化芳香族化合物の製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項1】 一般式(1)：

$Ar (CR^1R^2OH)_n$ (1)

(式中、 Ar は n 価の芳香環基、 R^1 、 R^2 は置換または非置換の一価の脂肪族炭化水素基を示し、それらは同じであっても異なっていてもよい、 n は1～5の整数)で表される化合物を有機溶剤および塩酸水存在下で反応させた後、水相分離後の油相に塩化水素ガスを接触させて製造することを特徴とする、一般式(2)

：

$Ar (CR^1R^2C)_n$ (2)

(式中、 Ar 、 R^1 、 R^2 、 n は前記と同じ)で表されるカチオン重合開始剤の製造方法。

【請求項2】 有機溶剤が、飽和炭化水素、あるいは芳香族炭化水素であることを特徴とする請求項1に記載のカチオン重合開始剤の製造方法。

【請求項3】 有機溶剤が、ペンタン、シクロペンタン、ネオペンタン、ヘキサン、シクロヘキサン、ヘプタン、メチルシクロヘキサン、オクタン、ノルボルネン、エチルシクロヘキサン、ベンゼン、トルエン、キシレン及びエチルベンゼンからなる群から選ばれる1種以上であることを特徴とする請求項2に記載のカチオン重合開始剤の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は芳香族置換アルコール化合物から簡便な方法で効率よく芳香族置換塩素化炭化水素を得る新規な製造方法である。

【0002】

【従来の技術】

ジクミルクロライド($p-C_1(CH_3)_2CC_6H_4C(CH_3)_2C_1$)のような芳香族置換塩素化炭化水素化合物は末端官能性ポリイソブチレン、あるいは

ポリイソブチレンをブロック成分とするブロック共重合体、例えばスチレンーイソブチレンースチレン共重合体等をカチオン重合して製造する際の開始剤として用いられることが知られている（米国特許第4276394号明細書）。

【0003】

このような開始剤を合成するには氷冷下、1、4-ビス（イソプロペニル）ベンゼン、 $1, 4-\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_4\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ 、に塩化水素を付加する反応（O. ヌイケン、S. D. パスク、A. ピッシャー及びM. ウォルター、マクロモレキュラー ケミー（O. Nuyken, S. D. Pask, A. Vischer and M. Walter, Makromol. Chem.），186, 173-190 (1985)）及び氷冷下、1、4-ビス（2-ヒドロキシ-2-プロピル）ベンゼン、 $1, 4-\text{HO}(\text{CH}_3)_2\text{CC}_6\text{H}_4\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{OH}$ 、の溶液に塩化水素を作用させる反応（V. S. C. チャン及びJ. P. ケネディ、ポリマー ブレチン（V. S. C. Chang and J. P. Kennedy, Polymer Bulletin）4, 513-520 (1981)）が知られている。この他にクミルクロライドの合成方法としてはイソプロピルベンゼン $1, 4-\text{H}(\text{CH}_3)_2\text{CC}_6\text{H}_4\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{H}$ 、に太陽光照射下、塩素ガスを作用する反応（M. S. カラシュ及びH. C. ブラウン、ジャーナル オブ アメリカンケミカル ソサエティ（M. S. Kharasch and H. C. Brown, J. Am. Chem. Soc.），61, 2142 (1939)）等がある。

【0004】

しかしながら、これまでの方法ではクロル化の試薬として塩化水素あるいは塩素等のガスを使用しているため、製造の際には気-液反応となることから攪拌効率等の反応条件が大きく収率に影響することや、化学量論的にも大過剰の塩素化試薬を必要としているという問題がある。更に反応温度も氷冷が必要であり、工業的に有利な方法とは言い難い。

【0005】

本発明者らは1、4-ビス（2-ヒドロキシ-2-プロピル）ベンゼン、 $1, 4-\text{HO}(\text{CH}_3)_2\text{CC}_6\text{H}_4\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{OH}$ 、などのアルコール化合物に塩酸

を作用させることにより高収率で簡便にジクミルクロライド等を製造する方法を見いだしている（特開平8-291090号公報および特開平10-175892号公報）。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の課題はカチオン重合の開始剤として用いることができるような高品質のジクミルクロライド等、芳香族置換塩素化炭化水素のさらに簡便な製造方法を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは芳香族置換アルコールに塩素化試薬として塩酸水溶液を作用させることにより塩素化した後、生成物が溶解している有機層を乾燥あるいは晶析しなくとも高品質の塩素化物が高収率で得られることを見出し本発明をなすに到った。すなわち本発明は、一般式（1）：



（式中、Arはn価の芳香環基、R¹、R²は置換または非置換の一価の脂肪族炭化水素基を示し、それらは同じであっても異なっていてもよい、nは1～5の整数）で表される化合物を有機溶剤および塩酸水存在下で反応させた後、水相分離後の油相に塩化水素ガスを接触させて製造することを特徴とする、一般式（2）

：



（式中、Ar、R¹、R²、nは前記と同じ）で表されるカチオン重合開始剤の製造方法に関するものである。

【0008】

好ましい実施態様としては、前記有機溶剤が、飽和炭化水素、あるいは芳香族炭化水素であることを特徴とする。

【0009】

好ましい実施態様としては、前記有機溶剤が、ペンタン、シクロペンタン、ネオペンタン、ヘキサン、シクロヘキサン、ヘプタン、メチルシクロヘキサン、オ

クタン、ノルボルネン、エチルシクロヘキサン、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼンからなる群から選ばれる1種以上であることを特徴とする。

【0010】

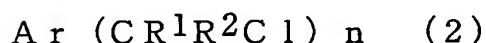
【発明の実施の形態】

本発明は、一般式（1）：



（式中、Arはn価の芳香環基、R¹、R²は置換または非置換の一価の脂肪族炭化水素基を示し、それらは同じであっても異なっていてもよい、nは1～5の整数）で表される化合物を有機溶剤および塩酸水存在下で反応させた後、水相分離後の油相に塩化水素ガスを接触させて製造することを特徴とする、一般式（2）

：



（式中、Ar、R¹、R²、nは前記と同じ）で表されるカチオン重合開始剤の製造方法に関するものである。

【0011】

本発明の一般式（1）および（2）で示される化合物において、Arで示される芳香環基の例としては、C₆H₅—、p—C₆H₄—、m—C₆H₄—、o—C₆H₄—、1，3，5—C₆H₃—基等を挙げることができる。R¹、R²としては、メチル基、エチル基等の炭化水素基があげられ、これらは塩素原子のような置換基を有していてもよい。

【0012】

本発明の一般式（1）で示される芳香族置換アルコールの例としては、（2—ヒドロキシ—2—プロピル）ベンゼン C₆H₅C(CH₃)₂OH、1，4—ビス（2—ヒドロキシ—2—プロピル）ベンゼン 1，4—HO(CH₃)₂CC₆H₄C(CH₃)₂OH、1，3—ビス（2—ヒドロキシ—2—プロピル）ベンゼン 1，3—HO(CH₃)₂CC₆H₄C(CH₃)₂OH、1，3，5—トリス（2—ヒドロキシ—2—プロピル）ベンゼン 1，3，5—((C(CH₃)₂OH)₃C₆H₃)、1，3—ビス（2—ヒドロキシ—2—プロピル）—5—(tert—ブチル)ベンゼン 1，3—((HOCH₂CH₃)₂)₂—5—(C(CH₃)₃)C

C_6H_3 などが挙げられる。

【0013】

本発明の一般式(2)で示される芳香族置換塩素化合物の例としては、(2-クロル-2-プロピル)ベンゼン $C_6H_5C(CH_3)_2C1, 1, 4$ -ビス(2-クロル-2-プロピル)ベンゼン $1, 4-C1(CH_3)_2CC_6H_4C(CH_3)_2C1, 1, 3$ -ビス(2-クロル-2-プロピル)ベンゼン $1, 3-C1(CH_3)_2CC_6H_4C(CH_3)_2C1, 1, 3, 5$ -トリス(2-クロル-2-プロピル)ベンゼン $1, 3, 5-(C(CH_3)_2C1)_3C_6H_3$ 、 $1, 3$ -ビス(2-クロル-2-プロピル)-5-(tert-ブチル)ベンゼン $1, 3-(C(CH_3)_2C1)_2-5-(C(CH_3)_3)C_6H_3$ などが挙げられる。

【0014】

本発明においては通常、有機溶剤とアルコール化合物との混合物中に塩酸水を加えて攪拌を行うことにより、カチオン重合開始剤を製造するが、添加順序は製造上の制約等の必要に応じて変更することができる。生成した目的化合物は有機溶媒に溶解することで、結果として目的化合物を含む有機相と塩酸水の水相が存在することになるが、必要なのは有機相のみであることから、この有機相から塩酸水の水相を分離する。この時点での目的化合物純度は必ずしも十分ではない。特に塩酸水との反応により、副反応としてアルコール化合物が脱水してしまい、例えばイソプロペニル基などのオレフィンが生成してしまい、純度を落としている。さらに高純度にするために、有機相に塩化水素ガスを接触させる。塩化水素ガスと接触させることにより、塩酸水との反応が不十分な場合に存在する未反応のアルコールが塩素化されるだけでなく、副生成物であるイソプロペニル基などのオレフィンに塩化水素ガスが付加することにより目的化合物になり、純度が向上する。有機相と塩化水素ガスの接触方法としては特に限定するものではないが、塩化水素ガスをバブリングする方法や塩化水素ガス加圧下の攪拌槽で混合するなどの一般的な気液反応操作方法を用いることができる。

【0015】

本反応で用いる有機溶媒としては、従来公知のものであれば特に制限無く使用することができるが、例えばペンタン、シクロペンタン、ネオペンタン、ヘキサ

ン、シクロヘキサン、ヘプタン、メチルシクロヘキサン、オクタン、ノルボルネン、エチルシクロヘキサン等の飽和炭化水素、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン等の芳香族炭化水素、四塩化炭素、クロロホルム、塩化メチレン、クロロエタン、ジクロロエタン、プロピルクロライド、ブチルクロライド等のハロゲン化炭化水素、アセトン、メチルエチルケトン、ジエチルケトン等のケトン類、ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、ジブチルエーテル、ジメトキシエタンなどのエーテル類、メタノール、エタノール、イソプロパノール、ブタノールなどのアルコール類、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルフォキシド、HMPAなどを使用することが可能である。

【0016】

このうち、塩酸の溶解度が低く、工業的利用がし易いという理由から、飽和炭化水素、あるいは芳香族炭化水素が好ましく、ベンタン、シクロペンタン、ネオペンタン、ヘキサン、シクロヘキサン、ヘプタン、メチルシクロヘキサン、オクタン、ノルボルネン、エチルシクロヘキサン、ベンゼン、トルエン、キシレン、およびエチルベンゼンがさらに好ましい。

【0017】

本発明において、塩酸水および塩化水素ガスとの反応温度は、通常0～40℃が好ましく、反応速度および目的物質の安定性の点から10～30℃がさらに好ましい。

【0018】

この際に用いる溶媒量としては特に制限されるものでは無いが、その後の取り扱い上の観点でアルコールに対して溶媒量が重量比で1～100倍が好ましく、3～10倍がさらに好ましい。

【0019】

本発明において用いる塩酸水中の塩化水素量は、水酸基に対して当量以上であれば特に制限されるものではないが、効率よく目的物を得るために水酸基に対して2当量以上であることが好ましい。

【0020】

本発明において用いる塩化水素ガス量としては、最低限反応機が気相部を有す

る限り投入したガスが全て反応するのは困難であるため、反応機内に投入した量のうち液中に溶解あるいは分散等して反応で消失する量として、不純物、例えばイソプロペニル基に対して当量以上であれば特に制限されるものではないが、効率よく純度アップを図るためにには不純物に対して2当量以上であることが好ましい。液中の塩化水素ガス溶解量を増大させて反応速度を促進する、あるいは不純物の残存量を低減する手段としては、気相中の塩化水素ガス分圧を大きくすることが効果的である。

【0021】

最終的に目的物質の溶液中に残存する塩化水素ガスは、例えば、一般的なガス抜き操作として知られる、不活性ガスのバブリングあるいは減圧操作等により行なうことができる。

【0022】

本発明において用いる塩酸水とそれに引き続き行われる塩化水素ガスによる塩素化方法によれば、前記の文献（ポリマーブレイン 4, 513-520 (1981)）に示されている塩化水素ガスのみを用いる反応系と比べて、反応温度を高く設定することが可能である。塩化水素を用いる反応系では反応を0℃付近でおこなう必要があったが、この方法に従えば、室温付近でも副反応が抑えられ、目的とする化合物を高収率で得ることが可能である。すなわちこの方法においては、10℃以上で反応をおこなうことが可能であり、さらに反応速度を上げるために、反応温度を15~30℃、さらには20~30℃とすることも可能である。反応温度を上げることにより冷却が不要になり、製造設備を簡略化して製造コストを下げることができる。

【0023】

【実施例】

以下に、具体的な実施例を示すが、下記実施例に限定されるものではない。

(実施例1)

コニカルビーカー内にトルエン140gと1, 4-ビス(α-ヒドロキシイソプロピル)ベンゼン(p-DIOL、三井石油化学工業(株)製)30gを入れた後、35%塩酸水250gを添加し、この混合物を20℃でさらにマグネチ

ックスターで90分攪拌した。この時、有機相、水相ともに無色透明に変化した。この後に有機相と水相を分離してから、有機相に塩化水素ガスをマグネチックスターで攪拌しながら20℃で90分間バーリングした。その後、脱塩酸処理として、窒素ガスを45分間バーリングした。得られた1,4-ビス(α-クロル-1-イソプロピル)ベンゼン(p-DCC)のトルエン溶液の、サンプル液の揮発分を留去してからp-DCC(c r u d e)の ^1H -NMRスペクトルを測定したところ99.5%純度であった。得られたp-DCC溶液は、塩化水素ガスと接触させる代わりに有機相を晶析、乾燥して得られたp-DCCと同程度の高品質のものでありカチオン重合の開始剤として十分使用できるものであった。

(実施例2)

実施例1において、35%塩酸水使用量を125gにしたことと、塩化水素ガスと接触させる反応を5℃で行った以外は同一条件で行ったところ、NMR純度99.5%でp-DCCを得た。得られたp-DCC溶液は有機層を晶析、乾燥して得られたp-DCCと同程度の高品質のものでありカチオン重合の開始剤として十分使用できるものであった。

(比較例1)

実施例1の塩化水素ガスを導入する前のp-DCC純度は、揮発分を留去してから ^1H -NMRスペクトルを測定したところ98.0%であった。

(比較例2)

実施例2の塩化水素ガスを導入する前のp-DCC純度は、揮発分を留去してから ^1H -NMRスペクトルを測定したところ97.0%であった。

【0024】

【発明の効果】

本発明の方法によれば生成物の溶液を乾燥あるいは晶析処理しなくても高品質のジクミルクロライド等、芳香族置換塩素化炭化水素が得られ、かつ製造工程が簡略化できる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 カチオン重合の開始剤と成り得る高純度のクミルクロライド（1, 4-ビス（ α -クロル- α -イソプロピル）ベンゼン、p-DCC）などの芳香族置換塩素化炭化水素を簡便な方法で効率よく得る製造方法を提供すること。

【解決手段】 1, 4-ビス（ α -ヒドロキシ-イソプロピル）ベンゼン等の対応する3級アルコールを有機溶剤と塩酸水の混合物中に加えて攪拌した後、有機相を晶析操作等を行うこと無しに塩化水素ガスと接触させることにより、高品質、高収率で芳香族置換塩素化炭化水素を得る。

【選択図】 なし。

認定・付加情報

特許出願の番号	特願2002-209041
受付番号	50201051732
書類名	特許願
担当官	第六担当上席 0095
作成日	平成14年 7月19日

<認定情報・付加情報>

【提出日】	平成14年 7月18日
-------	-------------

次頁無

出証特2003-3063357

特願2002-209041

出願人履歴情報

識別番号 [000000941]

1. 変更年月日 1990年 8月 27日
[変更理由] 新規登録
住 所 大阪府大阪市北区中之島3丁目2番4号
氏 名 鐘淵化学工業株式会社

2. 変更年月日 2003年 4月 7日
[変更理由] 名称変更
住所変更
住 所 大阪府大阪市北区中之島3丁目2番4号
氏 名 鐘淵化学工業株式会社

3. 変更年月日 2003年 4月 7日
[変更理由] 名称変更
住 所 大阪府大阪市北区中之島3丁目2番4号
氏 名 鐘淵化学工業株式会社